

## WEST

☐ Generate Collection

L5: Entry 21 of 28

File: JPAB

Sep 26, 1989

PUB-NO: JP401240683A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01240683 A

TITLE: COMPOSITION OF ETCHING SOLUTION FOR COPPER AND ETCHING  
METHOD

PUBN-DATE: September 26, 1989

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YAMAMOTO, YOSHINARI

AKASHI, SUMIO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SANSHIN KAGAKU KOGYO KK

APPL-NO: JP63066709

APPL-DATE: March 19, 1988

US-CL-CURRENT: 216/106; 216/106

INT-CL (IPC): C23F 1/18

## ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare the compsn. of an etching soln. in which the lowering of etching speed by chloric ions is prevented by adding effective amounts of benzotriazole to an etching soln. contg. specific ratios of sulfuric acid and hydrogen peroxide.

CONSTITUTION: Benzotriazole and/or tolyltriazole, 100-5000ppm, is incorporated into an etching soln. contg. 5-25vol.% sulfuric acid and 3-20vol.% hydrogen peroxide to prepare the compsn. of an etching soln. for copper. By this method, the compsn. of the etching soln. for copper in which the deterioration caused by chloric ions is prevented without drastically lowering the etching speed even if hydrogen ions contained in city water are mingled can be obtd.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&amp;Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-240683

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)9月26日

C 23 F 1/18

6793-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 銅のエッチング液組成物およびエッチング方法

⑯ 特 願 昭63-66709

⑰ 出 願 昭63(1988)3月19日

⑱ 発 明 者 山 本 良 成 山口県柳井市大字柳井1290番地-4

⑲ 発 明 者 赤 司 達 夫 山口県熊毛郡平生町大字平生村640-16番地

⑳ 出 願 人 三新化学工業株式会社 山口県柳井市大字柳井150番地

明 細 書

1. 発明の名称

銅のエッチング液組成物およびエッチング方法

2. 特許請求の範囲

(1) 硫酸5～25容量パーセントと過酸化水素3～20容量パーセントからなるエッチング液にベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールを含有させた銅のエッチング液組成物。

(2) ベンゾチアゾールおよび/またはトリルトリアゾールの含有量が100～50000ppmである特許請求の範囲第1項記載の銅のエッチング液組成物

(3) 硫酸5～25容量パーセントと過酸化水素3～20容量パーセントからなるエッチング液にベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールの有効量を添加したエッチング液組成物を用いることを特徴とする銅のエッチング方法。

(4) ベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールの有効量が100～50000ppm

である特許請求の範囲第3項記載の銅のエッチング方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、プリント回路基板の製造における銅のエッチング液組成物およびエッチング方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、銅のエッチングは、プリント回路基板の製造に欠くことができないプロセスである。

この銅のエッチング液としては、①塩化第二鉄系、②塩化銅系、③過硫酸アンモニウム系、④塩素酸ナトリウム系が知られているが最近、低価格で廃液の処理が容易であり、かつ取り扱いの容易さ、および使用後のエッチング液からの銅の回収や硫酸の再利用が比較的容易なことから、硫酸と過酸化水素からなるエッチング液系がプリント回路基板の製造に多用されるようになってきた。プリント回路基板のエッチングでは、エッチング速度が一定でないと、エッチングにより形成された

## 特開平1-240683(2)

銅回路がサイドエッチングされ、個々の回路の回路幅が不均一となるため、エッチング速度を一定にする必要がある。しかしながら、この硫酸と過酸化水素からなるエッチング液系にエッチング液の調製中またはプリント回路基板のエッチング中に塩素イオンが2ppm以上混入してくると、エッチング速度が大幅に低下するという問題がある。例えば、水道水中に含まれる塩素イオンは50～250ppmもあるため、水道水で洗浄したエッチング装置にエッチング液を入れただけで、水道水中に含まれる塩素イオンにより、2ppm以上になりエッチング速度を大幅に落とすことになる。

従って、エッチング装置の洗浄も、プリント回路基板の前処理も塩素イオンの入らない純水を使用する必要がある。さらに、塩化銅系のエッチング液を使用していた装置を、硫酸と過酸化水素からなるエッチング液系に切り換える場合、いくら純水で洗浄しても塩素イオンが残存するということから、一度、塩化銅系のエッチング液を使用した装置では、硫酸と過酸化水素からなるエッチン

グ液系の使用は実質上不可能であった。

この問題を解決するために硝酸銀を添加することによって塩素イオンを塩化銀として排除する方法が考えられはしたが、銀イオンの添加はエッチング液組成物である過酸化水素を異常に不安定にし、期待するエッチング速度の回復がみられない。

## 〔発明の目的〕

本発明者らは、前記の問題を解決するため、鋭意研究した結果、硫酸と過酸化水素からなるエッチング液系に塩素イオンが混入することによるエッチング速度の低下を防止することができ、また、一度、塩素イオンが入ってエッチング速度の低下したエッチング液を、ある程度回復させることができる銅のエッチング液組成物およびエッチング方法を提供するものである。

## 〔発明の構成〕

すなわち、本発明は、硫酸5～25容量パーセントと過酸化水素3～20容量パーセントからなるエッチング液に、ベンゾトリアゾールおよび／またはトリルトリアゾールを100～50000

ppm含有させた銅のエッチング液組成物および上記のエッチング液組成物を用いる銅のエッチング方法である。本発明は、硫酸と過酸化水素からなるエッチング液系に塩素イオンが、混入することによって起こるエッチング速度の低下を、防止することおよび銅のエッチング速度を回復させることに関する。

本発明の銅のエッチング液組成物において、使用されるエッチング液の主成分である硫酸の濃度範囲は、5～25容量パーセントであり、好ましくは8～16容量パーセント、過酸化水素の濃度範囲は3～20容量パーセントであり、好ましくは6～12容量パーセントである。また、ベンゾトリアゾールおよび／またはトリルトリアゾールの濃度範囲は、100～50000ppmであり、好ましくは300～20000ppm、さらに好ましくは500～12000ppmである。例えば、塩素イオンが低濃度(2～30ppm)の場合に、エッチング速度を回復させるには、ベンゾトリアゾールおよび／またはトリルトリアゾールを10

0～2500ppmの範囲で添加するのが適当であり、また塩素イオンが、比較的高濃度(30～60ppm)の場合には、2500～12000ppmのベンゾトリアゾールおよび／またはトリルトリアゾールを添加すべきである。この様にベンゾトリアゾールおよび／またはトリルトリアゾールの添加量は、塩素イオンの量により適時変量される。本発明によれば、エッチング前にあらかじめ、エッチング液にベンゾトリアゾールおよび／またはトリルトリアゾールを加えておくと、たとえ塩素イオンが混入していてもエッチング速度の低下はなく、またエッチング途中に塩素イオンが混入してきても、エッチング速度を回復することができる。ベンゾトリアゾールおよびトリルトリアゾールは、一般的な工業薬品として多量に生産され、市販されている有機化合物であるため、價格的にも安価であり、容易に入手可能なものである。

また、エッチング液中の過酸化水素の安定性にも影響せず、本発明のエッチング液組成物を2～3週間放置して、再度使用してもエッチング速

特開平1-240683(3)

度が低下することなく使用できる。さらに、エッチング中において、塩素イオンが増加することにより、エッチング速度が低下する場合は、本発明の化合物を補充することによって、エッチング速度を回復させることができる。また、本エッチング液組成物に過酸化水素の安定剤が併用添加されることは何ら差し支えない。

これらの化合物の機構については、不明瞭ではあるが、産業上、非常に有効な銅のエッチング組成物である。

〔実施例〕

以下に本発明を比較例および実施例により詳しく説明するが、この発明の範囲は本実施例の記載の態様に限定されるものではない。

比較例(1)～(6)および実施例(1)～(10)

比較例(1)～(6)として、スプレー式エッチング装置〔ツルミ工業(株)製〕に硫酸12容量パーセント、過酸化水素8容量パーセントおよび蒸留水80容量パーセントからなるエッチング

液60リットルを仕込み、ガラスエポキシ銅基板(62mm×62mm、銅の厚さ18μ)をエッチング液の吐出に対して、垂直方向にセットして、エッチング液の吐出圧力を1.5kg/cm<sup>2</sup>、温度は50±1℃の条件下で、塩素イオンを含まない状態でのエッチング速度を、エッチング液が噴射し始めてから完全に銅が溶解するまでの時間で測定した。また、上記と同じ装置および条件で塩素イオン(過酸化水素の分解に対して、不活性な塩化ナトリウムを使用した。)を各々2, 5, 10, 20, 30ppm添加した場合のエッチング速度の低下を測定した。

次に、本発明の実施例(1)～(5)としては、同じ装置および条件で塩素イオンを各々0, 10, 20, 30, 60ppmを含んだエッチング液にベンゾトリアゾールの有効量を添加して、エッチング速度を調べた。実施例(6)～(10)としては、前記実施例(1)～(5)で使用したベンゾトリアゾールの代わりに、トリルトリアゾールの有効量を添加した以外は同様な装置および条件で、

エッチング速度を調べた。それらの結果は表-1に示すようにエッチング速度を相当回復させた。

(以下余白)

特開平1-240683 (4)

表-1

		化 合 物		エッチング時間(秒)	塩素イオン (ppm)
		名 称	添加量 (ppm)		
比 較 例	(1)	—	—	20	0
	(2)	—	—	30	2
	(3)	—	—	1000	5
	(4)	—	—	1700	10
	(5)	—	—	2400	20
	(6)	—	—	2500	30
実 施 例	(1)	ベンゾトリフェニール		500	0
	(2)			500	10
	(3)			1000	20
	(4)			2000	30
	(5)			10000	60
	(6)	トリニール		500	0
	(7)			500	10
	(8)			1100	20
	(9)			2500	30
	(10)			12000	60

継続試験

エッチング速度が回復した実施例(5)および(10)のエッチング液の効果の継続性を確認するため、これらエッチング液の7日、14日、21日後のエッチング速度を同じ装置及び条件で測定した結果は、表-2に示すようにエッチング速度の低下はほとんどなかった。

(以下余白)

表-2

放置日数 (日)	実施例(5) のエッチング液		実施例(10) のエッチング液	
	エッチング時間(秒)		エッチング時間(秒)	
0	35		35	
7	35		36	
14	36		36	
21	36		37	

特開平1-240683(5)

〔発明の効果〕

以上述べたように本発明の鋼のエッチング液組成物およびエッチング方法を用いれば、エッチング速度を著しく低下させることなく、塩素イオンによる劣化を防ぐ効果がある。

また、エッチング液組成物の調製には、水道水、工業用水が使用できるため、経済的にも有利であり、エッチングの処理時間が大幅に短縮できる。しかも、エッチング中に塩素イオンが増加してエッチング速度が低下しても、本発明に有用なベンゾトリアゾールまたはトリルトリアゾールを補充することによってエッチング速度を回復させる効果がある。

特許出願人

三新化学工業株式会社